

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-104817

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.CI.

C01B 31/12

H01G 9/058

(21)Application number : 2001-220959

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.2001

(72)Inventor : SUGO NOZOMI
IWASAKI HIDEJI
UEHARA YOSHITAKA

(30)Priority

Priority number : 2000223680 Priority date : 25.07.2000 Priority country : JP

(54) ACTIVATED CARBON, ITS MANUFACTURING METHOD, POLARIZABLE ELECTRODE AND CAPACITOR WITH ELECTRICAL DOUBLE LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated carbon with large electrostatic capacity which is made of an isotropic granular pitch, its manufacturing method, a polarizable electrode and a capacitor with electrical double layer.

SOLUTION: The activated carbon produced from isotropic granular pitch as a raw material is preferably manufactured by any of following processes: the isotropic granular pitch is (1) infusibilized by partial oxidation, then activated with chemicals (2) heat-treated, then activated with chemicals (3) infusibilized, heat-treated, then activated with chemicals. The activated carbon is mixed with a binder, a conducting filler and the like to form the polarizable electrode which is useful for the capacitor with electrical double layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-104817

(P2002-104817A)

(43)公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/00

4 G 0 4 6

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数21 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-220959(P2001-220959)
(22)出願日 平成13年7月23日 (2001.7.23)
(31)優先権主張番号 特願2000-223680(P2000-223680)
(32)優先日 平成12年7月25日 (2000.7.25)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72)発明者 須郷 望
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内
(72)発明者 岩崎 秀治
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内
(72)発明者 上原 剛毅
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内
F ターム(参考) 4G046 HA07 HB02 HB05 HC03 HC04
HC05 HC07

(54)【発明の名称】 活性炭、その製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【課題】 粒状の等方性ピッチを原料とする静電容量の大きな活性炭、その製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭により上記課題を達成することができる。このような活性炭は、好ましくは、粒状の等方性ピッチを部分酸化して不融化し、薬剤で賦活する、粒状の等方性ピッチを熱処理した後、薬剤で賦活する、又は粒状の等方性ピッチを不融化し、熱処理した後、薬剤で賦活することによって製造することができる。本発明の活性炭は、バインダー及び導電性フィラーなどと混合し、電気二重層キャパシタに有用な分極性電極に作製することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭。

【請求項2】 該粒状の等方性ピッチの平均粒径が10mm以下である請求項1記載の活性炭。

【請求項3】 比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ ～ $4000\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1又は2記載の活性炭。

【請求項4】 表面官能基の総量が 2.5meq/g 以下の請求項1～3いずれかに記載の活性炭。

【請求項5】 ラマンスペクトルにおけるアモルファスカーボンのDバンドを示すピークの半値幅がグラファイトカーボンのDバンドを示す半値幅の1倍以上4倍以下である請求項1～4いずれかに記載の活性炭。

【請求項6】 粒状の等方性ピッチを薬剤で賦活する活性炭の製造方法。

【請求項7】 粒状の等方性ピッチを不融化した後、薬剤で賦活する活性炭の製造方法。

【請求項8】 粒状の等方性ピッチを熱処理した後、薬剤で賦活する活性炭の製造方法。

【請求項9】 粒状の等方性ピッチを不融化し、熱処理した後、薬剤で賦活する活性炭の製造方法。

【請求項10】 該熱処理の温度が 600°C ～ 1000°C である請求項8又は9記載の活性炭の製造方法。

【請求項11】 該薬剤の少なくとも一部がアルカリ金属元素を含む化合物、アルカリ土類金属元素を含む化合物、塩化亜鉛、硫酸又はリン酸である請求項6～10いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項12】 該薬剤が水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムである請求項6～11いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項13】 該薬剤賦活の温度が 500°C ～ 900°C である請求項6～12いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項14】 該薬剤の使用量が等方性ピッチ100重量部に対して100～400重量部である請求項6～13いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項15】 該賦活工程が、等方性ピッチを 200°C 以下で少なくとも表面を湿潤状態とするピッチの湿潤化工程と、 400°C 以下で該湿潤状態を消失させて固体状態とするピッチの固体化工程と、 400°C を超える温度で固体状態を維持したまま熱処理するピッチの熱処理工程からなる請求項6～14いずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項16】 請求項1～15いずれかに記載の活性炭と、少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して製造した分極性電極。

【請求項17】 該分極性電極がペースト状の混合物を塗布した塗布電極である請求項16記載の分極性電極。

【請求項18】 該分極性電極がシート状に成形したシート電極である請求項16記載の分極性電極。

【請求項19】 該分極性電極の電極密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項16～18いずれかに記載の分極性電極。

【請求項20】 本質的に、一対の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から構成される電気二重層キャパシタにおいて、該分極性電極の少なくとも一方が請求項16～19いずれかに記載の分極性電極である電気二重層キャパシタ。

【請求項21】 充放電後の分極性電極の膨張率が40%以下である請求項20記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭、その製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。本発明による活性炭を分極性電極に作製し、集電部材及び電解液と組み合わせることによって、大きな静電容量を示し、充放電時の低膨張にも優れたキャパシタを構成することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、バックアップ電源、補助電源などとして電気二重層キャパシタが注目を集めており、活性炭の電気二重層キャパシタ用の電極としての性能に着目した開発が広くなされている。一般的に、活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、電気デバイス用途などの需要も急成長している。さらに、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発なども行われている。

【0003】固体電極と電解質溶液のように、異なる二層が接触すると、その界面にプラス・マイナスの電荷が引きわめて短い距離を介して配列分布する。電極間に電圧が印可され、電極が電荷を帯びている場合、電解質溶液では電荷を補償するためにイオンが配列する。このような配列分布層が電気二重層であり、電気二重層の形成に伴って生じる電極界面の容量を利用するデバイスが電気二重層キャパシタである。

【0004】これまで、電気二重層キャパシタ（コンデンサ）として、シリンダー型、積層型、コイン型構造のものが知られている。コイン型構造の電気二重層キャパシタを模式的に示した概略図を図1に示す。図1において、1及び2はアルミメッッシュなどで構成される集電部材、3及び4は分極性電極、5はポリプロピレン不織布などで構成されるセパレーター、6はポリプロピレンなど素材で構成されるガスケット、7はアルミニウム製やステンレス製のケースである。1及び2はそれぞれ分極性電極3及び4に接触して各分極性電極に対する集電部材となると共に外部回路に対する接続端子を兼ねることができる。このように、電気二重層キャパシタは、ケースの中に粉体や繊維状の活性炭を用いた一対の分極性電

極とその間に多孔質でイオン通過性のセパレーターを有している。そして、分極性電極及びセパレーターは電解質溶液で濡れた構造をしている。また、必要に応じて集電部材が分極性電極とケースの間に挿入あるいは電極に溶着されており、ケースは電解質溶液が漏れないように上蓋と下ケースとの間が封止材で封口されている。

【0005】電気二重層キャパシタは、一般に電池と比較して瞬時充放電特性に優れ、繰り返し充放電特性の劣化が少なく、充放電時に充放電過電圧がないため、電気回路が簡単になるなどの特徴を有する。また、残存容量がわかりやすく、広範囲の耐久温度特性を有している。このような電気二重層キャパシタは、マイコンやICのメモリ、タイマー部、その他制御機能部のバックアップ電源、電気機器の電源、停電時電源、車載用電源等の用途が検討されており、一部実用化されている。そして、電気二重層キャパシタへの要求としては、軽量・コンパクト化、すなわち、単位体積当たり、および単位重量当たりの電気二重層容量の向上が求められている。

【0006】電気二重層キャパシタの静電容量を向上させるには、構成部材の検討が重要である。例えば構成部材の一つである分極性電極用材料については、大きな比表面積を有すること、嵩比重が大きいこと、電気化学的に不活性なこと、抵抗が小さいこと、などが重要であり、このような条件を満たす材料として活性炭が適していること、そして、このような活性炭材料としては、木粉などの植物性材料を炭化賦活して得られる粉末活性炭などが挙げられることが、シーエムシー出版「大容量キャパシタ技術と材料」（1998年10月26日第1刷発行）p. 68に記載されている。

【0007】上記と材料を異にする活性炭として、特開平11-135380号公報に、石油ピッチより抽出されるメソフェーズ相を冷却、固化したメソフェーズ樹脂を用いた活性炭の製造方法、及び該活性炭を用いた分極性電極並びに電気二重層キャパシタが開示されている。

【0008】また、特開平10-199767号公報には、石油コークスまたは石炭ピッチコークスからなる素材を不活性ガス雰囲気下で炭化処理した後、アルカリ金属水酸化物で賦活処理することによって、静電容量の高い電気二重層キャパシタ用炭素材とする方法が提案されている。また、日刊工業新聞社「電気二重層キャパシタと蓄電システム」（1999年）P82-84には石油コークスやメソフェーズカーボンファイバー（MCF）あるいは不融化塩化ビニールをあらかじめ600～900℃で熱処理した後、水酸化カリウムで賦活することによって、高容量を示す活性炭が示されており、電極が充電時に1.5倍から3倍の厚さに膨張することが記載されている。また、特開平11-317333には電気二重層キャパシタ電極として大きな静電容量を示す材料が示されているが、上記同様、電圧の印可時に電極の厚みが膨張することが述べられている。

【0009】しかしながら、これらの公報に開示された活性炭は、非等方性のピッチ、すなわちメソフェーズピッチやフェノール樹脂、石油ピッチを用いた活性炭であり、本発明の等方性ピッチを原料とする活性炭とは、原料が異なる。

【0010】電気二重層キャパシタの電極に用いる活性炭の静電容量は、比表面積に比例するといわれており、静電容量を増大させるために比表面積を増大することに注力して開発してきたのも事実である。しかしながら、近年の研究では、静電容量を高めるためには、比表面積以外の要因の検討も重要であることが「電気化学」vol. 66, No. 12 p 1311-1317 (1998) などに示唆されている。そのためには、単に比表面積を向上させるだけでなく、用いる原料や製造条件の検討も重要である。

【0011】一方、活性炭の原料として、等方性のピッチを使用することも特開平11-293527号公報に開示されている。該公報には、光学的等方性ピッチ系不融化纖維を平均粒径5μm～50μmに粉碎し、アルカリ賦活処理して得られた活性炭素纖維を使用して静電容量の大きな電気二重層キャパシタを構成することが記載されている。しかしながら、該公報に記載されているような光学的等方性ピッチ系纖維の紡糸性を確保するためには、「炭素」No. 193 p 180-185 (2000) にも記載されているように、原料となる光学的等方性ピッチにおいて紡糸性の低下原因となる過重合物質の生成や揮発性分を抑制することや、軟化点の精緻なコントロールが必要である。また、紡糸に引き続く、糸や不織布の巻き取り工程に必要とする強度を確保する必要がある。

【0012】このように該公報に開示された電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極として使用される活性炭を得るには、上記のような問題を回避した可紡性の光学的等方性ピッチを安定して作製する必要があり、更にこのような可紡性の光学的等方性ピッチを安定して作製する工程と纖維化する工程が必須であり、煩雑な処理を必要とする。そのため、製造コストが高くなり、必ずしも工業的に有利な方法であるとは言い難い。また、纖維は異方性形状を有し、更に紡糸時に配向性を有するため、纖維長軸と纖維短軸からの反応性が異なり、不融化時において纖維表面からの酸素導入量が纖維短軸方向と長軸方向で異なることがある。また、賦活時における賦活度合い、例えば賦活時の構造変化が纖維短軸方向と長軸方向で異なることがある。また、纖維は異方性形状を有するため、加工性に劣ることがある。

【0013】また、充電時に電極が大きく膨張するような材料は、電極膨張によってキャパシタが変形し封口部から電解質溶液が漏れる可能性がある。そのため、膨張を押え込むようなキャパシタ構造や、電極膨張分の余剰容積を考慮する必要がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の第1の目的は、大きな静電容量を与え、電極の低膨張にも優れる活性炭と、纖維化を必要とせず、煩雑な処理も要しない活性炭の製造方法を提供することにあり、本発明の第2の目的は、このような活性炭を用いて作製した分極性電極及び電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討し、等方性ピッチを原料とする活性炭であって、纖維化を要しない粒状の活性炭を用いることによって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭である。

【0016】本発明のもう一つの発明は、粒状の等方性ピッチを薬剤で賦活する活性炭の製造方法である。

【0017】本発明の別の発明は、上記した活性炭と、少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して製造した分極性電極である。

【0018】本発明のさらに別の発明は、本質的に、一对の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から構成される電気二重層キャパシタにおいて、該分極性電極の少なくとも一方が上記した分極性電極である電気二重層キャパシタである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の活性炭は粒状の等方性ピッチを原料とする必要があり、このような等方性ピッチは、天然系ピッチまたは合成ピッチから得ることができる。天然系ピッチとしては、石油コークス、石炭コークス、ピッチコークスなどのコークス類、石油ピッチ、石炭ピッチなどのピッチ類、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタール等の重質油などを例示することができ、合成系ピッチとしては、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族化合物から得られる重合物などを例示することができる。

【0020】等方性ピッチを製造するには、コールタールピッチや石油の分解残渣油を350～500°Cでメソフェーズの小球体が生成するまで加熱処理した後、溶剤を用いてメソフェーズを含む溶剤不溶成分を抽出除去し、更に350～500°Cで加熱処理する方法や、ニトロ化合物を軟化点上昇剤ないし重合促進剤として用いる方法やタールやピッチ等に重合促進剤としてニトロ化合物を添加して、酸素またはオゾンを含有する気体を吹き込みつつ100～400°Cで加熱処理する方法などによることができる。工程の簡素化の観点からは、石炭ピッチコークスまたは石油コークスなどに酸素を含むガスを導入しながら、必要に応じて重合促進剤などを加え、加熱処理するのが好ましい。このようにして作製した等方性ピッチは通常200°C以上の軟化点を有する。

【0021】本発明の最大の特徴は、活性炭の原料として粒状の等方性ピッチを使用することにある。本発明において、粒状の等方性ピッチとは、平均粒径が10mm以下、好ましくは5mm以下の固形状の等方性ピッチをいう。本発明でいう粒状には、例えば、400μm以下、更には20μm以下や10μm以下の微細な粉体も含まれる。等方性ピッチをこのよう粒状とするには、等方性ピッチを製造するときにノズルを通す、又は等方性ピッチを塊状で取り出し粉碎するなどの方法によればよい。このような粒状の等方性ピッチを使用することにより、活性炭の製造工程は簡略化され、製造コストが低減化されることは勿論、高い静電容量を発現するとともに電極加工性、低膨張の点でも優れた活性炭とすることができる。また、等方性ピッチを塊状に取り出して粉体形状にする場合、後述する不融化解前、熱処理前、賦活前、賦活後のいずれにおいて実施してもよいが、上記観点から、不融化解前あるいは賦活前に実施するのが好ましい。

【0022】本発明の活性炭を電気二重層キャパシタの分極性電極とする場合、活性炭の比表面積は50m²/g～4000m²/gとするのが高い静電容量を発現するので好ましい。より好ましくは、100m²/g～2500m²/gである。かかる比表面積は、公知の、例えば窒素吸着によるBET法により測定することができる。また、活性炭の表面官能基の総量は2.5meq/g以下、好ましくは2.3meq/g以下とするのが好ましい。2.5meq/g以上の場合は、キャパシタの耐久性が低下することがある。なお、活性炭の表面官能基の総量は塩酸で滴定することによって容易に求めることができる。

【0023】また、本発明の活性炭は、体積当たりの容量向上の観点から、ラマンスペクトルにおけるアモルファスカーボンのDバンドを示すピーク(1250cm⁻¹近傍)の半値幅がグラファイトカーボンのDバンド(1300cm⁻¹近傍)を示すピークの半値幅に対して、1倍以上4倍以下が好ましい。ここで述べるアモルファスカーボンのDバンドのピーク、およびグラファイトカーボンのDバンドのピークとは、ラマンスペクトルにおいて、1550cm⁻¹近傍のピークと1350cm⁻¹近傍のピークを、ガウス関数でカーブフィッティング処理することによって、それぞれアモルファスカーボンのDバンドを示すピークグラファイトカーボンのDバンドを示すピーク、アモルファスカーボンのGバンドを示すピークに4分割することによって、求めることができる。すなわち、励起光として波長532nmのNd³⁺：YAGレーザーを用い、検出器としてCCDを用いてラマンスペクトルを測定したとき、アモルファスカーボンのDバンドを示すピークの半値幅が、グラファイトカーボンのDバンドを示すピークの半値幅の1倍以上4倍以

下が好ましく、1倍以上3.5倍以下であるのがさらに好ましい。

【0024】本発明の粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭を得るには、粒状の等方性ピッチを賦活すればよいが、高い静電容量が得られる点で薬剤賦活を採用するのが好ましい。本発明の活性炭の製造方法において、ピッチ表面を部分酸化し不融化すると、粒体間の融着を防ぐことができるので、予め粒状の等方性ピッチを賦活時に融解しない程度に不融化した後、薬剤で賦活するのが好ましい。等方性ピッチの粒度によるが、例えば平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の場合、不融化度の目安として1.5重量%以上10重量%以下の酸素を等方性ピッチ中に有することが望ましい。酸素量が10重量%以上である場合は、不融化時の収率が大きく低下することができる。また、酸素量が1.5重量%未満の場合、粒体が融着することができる。

【0025】不融化の手法は、特に限定されるものではなく、例えば、酸素を含有するガスの存在下で加温する手法が挙げられる。不融化条件は、必要とする酸素導入量、等方性ピッチ量、酸素ガスの分圧比、ガス流量、温度などによって左右されるが、通常は、空気などの酸素を含有するガスの存在下で、 800°C 以下、より好ましくは、 $250^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲まで昇温し、5分間～15時間程度保持することによって達成される。酸素ガスの分圧比等の条件にもよるが、 600°C を超えると不融化後の収率が低くなることがある。

【0026】不融化した粒状の等方性ピッチは、そのまま賦活してもよいが、揮発性分を除去するため、あるいは体積当たりの容量向上を目的とし、賦活前に不活性ガス雰囲気下で、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲で加温による熱処理を行ってもよい。熱処理温度が更に高温の場合、充電時の電極膨張が大きくなったり、賦活が進行しにくくなることがある。好ましくは、粒状の等方性ピッチを前記の条件で不融化し、さらに前記の条件で熱処理した後、薬剤で賦活して活性炭とするのがよい。

【0027】賦活手法としては、水蒸気、炭酸ガス、大気、あるいはLPGなどの燃焼性ガスを燃焼させた場合に発生するガス、あるいはこれらの混合ガス等のガスで賦活を行う手法や、塩化亜鉛、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、リン酸、塩化カルシウム、硫化カリウム、硫酸などの薬剤を添加して賦活する手法があげられる。賦活の雰囲気は不活性気体気流下又は、炭酸ガス気流下、水蒸気ガスを含む不活性気体気流下が好ましい。不活性気体気流下での賦活は、燃焼等の反応の併発や爆発などを防ぐことができ、安全上からもより好ましい。賦活温度は、あまり低いと賦活の進行が遅くなつて賦活に長時間を要し、またあまり高いと、形成される細孔の孔径が電気二重層キャパシタの分極性電極として用いる場合過大になるがあるので、 $600^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $600^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】ガスを用いて賦活する場合、好ましい賦活条件としては、用いるガス種やその分圧比などにもよるが、例えば、酸化性ガス雰囲気下、 $500^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で1時間～8時間程度加熱する条件が挙げられる。賦活温度が 500°C 未満である場合、芳香環化が不十分なためと推測される導電性不足によって、実質的に取り出せる静電容量が低くなることがあり、一方、賦活温度を 1000°C より高温にすると、賦活の制御が難しく、均質な活性炭が得られないことがある。

【0029】薬剤により賦活する場合、薬剤としては、前記したように、塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムのような金属塩化物、リン酸、硫酸、塩酸のような鉱酸類、硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウム、磷酸二水素ナトリウム、磷酸二水素カリウム、磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素カリウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素アンモニウムなどの鉱酸水素塩、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、磷酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸アンモニウムなどの塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸塩、硫化カリウム、チオシアノ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどをあげることができる。

【0030】本発明において、薬剤賦活を採用する場合、薬剤の少なくとも一部がアルカリ金属元素を含む化合物、アルカリ土類金属元素を含む化合物、塩化亜鉛、硫酸又はリン酸である薬剤を使用するのが高静電容量を発現する点で好ましく、薬剤として、水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを使用するのがさらに好ましい。薬剤賦活は $500^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で実施するのが好ましく、更に好ましくは $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ である。薬剤の使用量は、少なすぎると賦活度合いが低くなることがあり、その結果、体積当たりの静電容量が小さくなる傾向にある。また、多すぎると過賦活状態になりやすく、活性炭の嵩密度が小さくなり、体積当たりの静電容量が小さくなる傾向にあるので、等方性ピッチ100重量部に対して100～400重量部、より好ましくは110～240重量部とするのが好ましい。

【0031】薬剤の添加方法は、固体のまま活性炭と混合しても、水溶液にして活性炭に添加、混合しても構わない。水溶液として、添加する場合、十分に水分を除去する時間を与えることによって、固体を投入混合する場合と同等の効果を発現できることは言うまでもない。賦活時、水酸化カリウムが溶解している間、積極的に混合することが好ましく、このような操作を行うことにより、活性炭の賦活度合いが均一化され、静電容量が低下するのを防ぐことができる。賦活温度を保持する時間は20時間以下、好ましくは10時間以下とする。

【0032】本発明において、賦活工程を、等方性ピッチを 200°C 以下で、等方性ピッチと薬剤の粒状混合物の少なくとも表面を湿潤状態とするピッチの湿潤化工程

と、400°C以下で該湿潤状態を消失させて固体状態とするピッチの固体化工程と、400°Cを越える温度で固体状態を維持したまま熱処理するピッチの熱処理工程からなる工程で実施すると、装置の機材腐食を低減することができるので好ましい。更には、250°C以下で該湿潤状態を消失させるのが好ましい。本発明でいうピッチの表面が湿潤状態であるとは、ピッチと薬剤の混合物表面が、肉眼で観察して、固形状を維持しているが表面が濡れたような状態を意味し、該湿潤状態を消失させた固体状態とは、固形物の表面が乾いた状態を意味する。

【0033】得られた活性炭は、炭酸ガス、水蒸気ガスを含む炭酸ガス、不活性ガスなどを導入した後、水洗浄、酸洗浄、アルカリ洗浄、粉碎、造粒、乾燥などの精製工程や二次加工工程に供する。精製工程では重金属を100 ppm以下、好ましくは50 ppm以下にすることが望ましい。残存金属量が多いとショートの原因となるため好ましくない。このようにして得た活性炭は、カーボンブラックのような導電性フィラー及びバインダーなどと混合し、ペースト状にした後、このペーストを集め電体に塗布した後、プレスすることによって塗布電極としたり、あるいはペーストや乾燥状態で混練した材料をシート状に成形してシート電極として使用される。混合時に、必要に応じてアルコールやN-メチルピロリドンなどの有機溶剤や水などの溶剤、分散剤、各種添加物などを使用してもよい。これらの電極は、電気二重層キャパシタの少なくとも一方の分極性電極として好適に使用される。いずれの分極性電極においても、電極密度は0.3 g/m³以上、好ましくは0.5 g/m³以上とするのが体積当たりの静電容量の高い実用的に優れた電気二重層キャパシタを得る点で好ましい。

【0034】バインダーとしては、ポリビニリデンフライド、ポリテトラフロロエチレン、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-ブロピレンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。バインダーは粉体で添加してもよく、エマルジョン状態で添加してもよい。

【0035】本発明に使用する電解質の溶媒としては、例えば、ジメチルカルボネート、ジエチルカルボネート、エチレンカルボネート、プロピレンカルボネートなどのカルボネート類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、γ-ブチロラクトン、α-メチル-γ-ブチロラクトン、β-メチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、3-メチル-γ-バレロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルフォキシド、ジエチルスルフォキシドなどのスルフォキシド類、ジメチルフォルムアミド、ジエチルフォルムアミドなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエー

テル類、ジメチルスルホラン、スルホランなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0036】これらの有機溶媒に溶解させる電解質としては、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフロロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフロロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレート、ジエチルジメチルアンモニウムテトラフロロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフロロボレート、N、N-テトラメチレンピロリジニウムテトラフロロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロロボレートのようなアンモニウムテトラフロロボレート類、テトラエチルアンモニウムパークロレート、テトラメチルアンモニウムパークロレート、テトラプロピルアンモニウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムパークロレート、トリメチルエチルパークロレート、トリエチルメチルアンモニウムパークロレート、ジエチルジメチルアンモニウムパークロレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート、N、N-テトラメチレンピロリジニウムパークロレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムパークロレートのようなアンモニウム過塩素酸塩類、テトラエチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラプロピルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、トリメチルエチルヘキサフロロホスフェート、トリエチルメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、ジエチルジメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェートのようなアンモニウムヘキサフロロホスフェート類、リチウムヘキサフロロホスフェート、リチウムテトラフロロボレートなどがあげられる。

【0037】電解質の濃度としては、0.5モル/リットル(M/L)～5M/Lが好ましい。特に好ましくは1M/L～2.5M/Lである。電解質濃度が0.5M/Lよりも低い場合は静電容量が低下することがある。

【0038】本発明の活性炭は、前述したように、バインダー及び導電性フィラーを溶剤と混ぜ、公知の方法により、塗布電極又はシート電極のような分極性電極として使用することができる。かかる一対の分極性電極と各分極性電極に設けられた集電部材と電解液から電気二重層キャパシタを構成し、該分極性電極の少なくとも一方に上記塗布電極又はシート電極を使用することができる。電気二重層キャパシタにおいて、機械的強度の面から、充放電後の分極性電極はできるだけ膨張率が低いことが望ましい。本発明の電気二重層キャパシタにおいて、充放電後の分極性電極の膨張率は40%以下、好ま

しくは0～20%であり、低膨張性に優れている。

【0039】電気二重層キャパシタの一例の概略は前述した図1と同様である。図2は本発明の電気二重層キャパシタの別の例であり、8は圧力調製バネ、9はステンレス製の押え板である。以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0040】

【実施例】実施例1

石炭ピッチコクスから得られた酸素濃度1.5%の等方性ピッチ（軟化点297°C）を不融化し、粉碎することによって平均粒径が20μmの等方性ピッチ粉体を得た。該不融化後の等方性ピッチ粉体（酸素濃度3.0%）6gと粉碎した水酸化カリウム12gを内径4.7mmのハステロイ製筒型反応管に入れ、窒素300ミリリットル（mL）/分の気流下、200°Cから700°Cまで200°C/時間にて昇温後、その温度で1時間保持することにより賦活を行った。なお、内容物がスラリー状態の間、即ち炉温が390°Cに達してから30分間攪拌を行った。賦活後冷却し、炭酸ガスを導入した。

【0041】次いで、純水を入れた洗気瓶に窒素ガスを通流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスを反応管に導入した。アルカリ水洗、水洗、0.1Nの塩酸水溶液での洗浄後、更に水洗を繰り返すことによって、金属分を除去した。その後、熱風乾燥機および真空乾燥機で乾燥することによって活性炭を得た。活性炭の比表面積をBET法により測定したところ、2060cm²/gであった。更に、活性炭500mgにナトリウムエトキシドの0.1M/Lのエタノール溶液を25ml加え、16時間攪拌後、この溶液を濾過し、0.1Nの塩酸で滴定することによって、活性炭重量当たりの表面総官能基量を算出したところ、1.9meq/gであった。また、カイザーメテラマン分光光度計Holo probe 532を用いてラマンスペクトルを測定（励起光：532nmのNd³⁺：YAGレーザー、検出器：charge coupled device、レーザーパワー：4mW～10mW）し、ガウス関数を用いてピーク分割を実施し、アモルファスカーボンのDバンドを示すピークの半値幅をグラファイトカーボンのDバンドを示すピークの半値幅で除した値（以後D比と略する）を求めたところ、2.8であった。なお、測定はN=3で実施し、その平均値を採用した。

【0042】この活性炭に、ポリテトラフロロエチレン（三井・デュポンフロロケミカル株式会社製、テフロン6J）、導電性フィラー（電気化学社製デンカグラック）を加え、活性炭：ポリテトラフロロエチレン：導電性フィラー=81:10:9の重量比になるようにし、混練、シート化した後、打ち抜き、直径11mmの円形の分極性電極を得た。更に真空乾燥後、露点-80°C以下のグローブボックス内に移行し、以後のセル作製に關

わる作業をグローブボックス内で実施した。乾燥後の電極内の厚みと重量を測定し、電極密度とした。

【0043】電解液には1M/Lのテトラエチルアンモニウムテトラフロロボレートのプロピレンカーボネート溶液を使用し、分極性電極を真空下、30分間電解液に含浸した。セパレーターには直径13mmに打ち抜いたガラスフィルター（東洋漉紙株式会社製、商品名GB100R）を2枚使用し、宝泉製HSセルを用いてキャパシタを組み立てた。作製したキャパシタを用いて充電電圧2.7V、充電電流3mAで充電後、1mAになるまで2.7Vの定電圧で補充電を行った後、3mAの定電流で放電を繰り返し、6サイクル目の1.2-1.0Vの傾きから静電容量を求めた。結果を表1に示す。また、充放電後、電極を取り出し、（充放電終了後の電極厚み-電解液に含浸する前の電極の厚み）/（電解液に含浸する前の電極厚み）の式から、電極の膨張率を算出した。

【0044】実施例2

200°Cから800°Cまで3時間かけて昇温後、2時間保持することによって賦活した以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した（收率：74%）。電極密度、静電容量、比表面積、総官能基量、D比について結果を表1に示す。

【0045】実施例3

不融化し、酸素濃度5%、軟化点262°C、平均粒径12μmに調整した等方性ピッチを用いた以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0046】実施例4

実施例3で用いた等方性ピッチを石英ポートに乗せ、内径4.7cmの管状反応炉に導入し、500mL/分の窒素気流下、200°C/時間で700°Cまで昇温し、2時間保持した。その後、冷却した後、粉碎し、平均粒径を6μmに調整することによって熱処理した等方性ピッチを得た（收率：80%）。賦活は実施例1と同様に行い、活性炭を製造した。結果を表1に示す。

【0047】実施例5

実施例4で作製した熱処理した等方性ピッチを200°Cから650°Cまで200°C/時間で昇温し、2時間保持することによって賦活した以外は、実施例1と同様の方法で活性炭を調製した（收率：73%）。結果を表1に示す。

【0048】実施例6

実施例1で用いた等方性ピッチを200°C/時間で600°Cまで昇温した以外は、実施例4と同様の方法で、熱処理した等方性ピッチを得た（收率：84%）。この材料を実施例1と同様の方法で、賦活して活性炭を調製した（收率：65%）。結果を表1に示す。

【0049】実施例7

実施例1で用いた原料を200°C/時間で800°Cまで昇温した以外は、実施例4と同様の方法で、熱処理した

等方性ピッチを得た（收率：79%）。この材料を実施例1と同様の方法で、賦活して活性炭を調製した（收率：79%）。結果を表1に示す。

【0050】実施例8

不融化し、酸素濃度3%、軟化点297°Cに調整した等方性ピッチを200°C／時間で950°Cまで昇温した以外は、実施例6と同様の方法で、熱処理した等方性ピッチを得た（收率：74%）。この材料を実施例1と同様の方法で、賦活して活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0051】実施例9

未不融化の等方性ピッチ（酸素濃度：1.5%）を用いた以外は実施例1と同様の方法で活性炭を調製した（收率：75%）。結果を表1に示す。

【0052】実施例10

未不融化の等方性ピッチ（酸素濃度：1.5%）を200°C／時間で700°Cまで昇温し、2時間保持し、熱処理した等方性ピッチを得た。この材料を実施例1と同様の方法で、賦活して活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0053】実施例11

実施例1の等方性ピッチ5gに粉碎した水酸化カリウム10gを加え、300mL／分の窒素気流下、攪拌しながら2°C／分の昇温速度で160°Cまで昇温することによって、表面を湿潤状態にし、160°Cで2時間保持することによって、湿潤状態を消失させ、固体状態にした。該塊状のサンプルを50mL／分の窒素気流下、SUS304製のプレートに乗せ、管状反応炉に導入し、200°C／時間で700°Cまで昇温し、1時間保持し、賦活を完了させた。賦活終了まで、形状は固体であった。賦活後冷却し、炭酸ガスを導入した。次いで、純水を入れた洗氣瓶に窒素ガスを通流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスを反応管に導入した。アルカリ水洗、水洗、0.1Nの塩酸水溶液での洗浄後、更に水洗を繰り返した。その後、熱風乾燥機および真空乾燥機で乾燥することによって活性炭を得た。結果を表1に示した。また、該活性炭に含まれる各金属量と、実施例1の活性炭に含まれる各金属量を、活性炭を湿式分解し、ICP（誘導結合型プラズマ発光）測定装置（ジャーレルアッシュ社製ICP発光装置IRISAP）で測定することによって求めた。結果を表2に示す。

【0054】実施例12

実施例4で用いた等方性ピッチを200°Cから600°Cまで200°C／時間で昇温し、600°Cで5時間保持する条件で賦活した以外は実施例4と同様の手法で活性炭を調製した（收率：82%）。結果を表1に示す。

【0055】実施例13

実施例4で使用した材料に賦活剤として粉碎した水酸化ナトリウム12g（等方性ピッチ100重量部に対して200重量部）を用いて、200°Cから600°Cまで2

時間かけて昇温後、2時間保持した以外は、実施例1と同様の方法で活性炭を調製した（收率：91%）。結果を表1に示す。

【0056】実施例14

平均粒径が10mmの等方性ピッチ（酸素濃度1.5%）の等方性ピッチ6gを使用した以外は実施例1と同様の手法で活性炭を調製した。結果を表1に示す。

【0057】実施例15

水酸化カリウムの使用量を6g（等方性ピッチ100重量部に対して100重量部）とする以外は実施例4と同様の方法で活性炭を調製した（收率：85%）。結果を表1に示す。

【0058】実施例16

水酸化カリウムの使用量を9g（等方性ピッチ100重量部に対して150重量部）とする以外は実施例4と同様の方法で活性炭を調製した（收率：71%）。結果を表1に示す。

【0059】実施例17

実施例1の等方性ピッチ6gを用い、水酸化カリウム24g（等方性ピッチ100重量部に対して400重量部）を用いた以外は、実施例1と同様の手法で活性炭を調製した（收率：48%）。結果を表1に示す。

【0060】実施例18

実施例4で用いた等方性ピッチを200°Cから500°Cまで200°C／時間で昇温し、500°Cに達した後、すぐに冷却する条件で賦活した以外は実施例4と同様の手法で活性炭を調製した（收率：87%）。結果を表1に示す。

【0061】実施例19

実施例4で用いた等方性ピッチ5gを石英ポートに乗せ、直径4cmの管状反応炉に導入し、水蒸気及び窒素を各々25°C換算で0.15mL／分、100mL／分になるように調整した混合ガス気流下、850°Cで4時間保持した。冷却後、水洗、次いで乾燥することによって、活性炭を得た（收率：48%）。結果を表1に示す。

【0062】比較例1

炭化したヤシ殻10gを石英ポートに乗せ、直径4cmの管状反応炉に導入し、水蒸気ガス分圧比が0.67になるよう調整した窒素混合ガス気流下、700°Cで1時間保持した。冷却後、水洗、次いで乾燥することによって、活性炭を得た（收率：72%）。結果を表1に示す。この結果から、実施例1～19の活性炭の静電容量は、比較例1のヤシガラ系活性炭よりも高い静電容量を有することが明らかである。

【0063】比較例2

天然メソフェーズピッチ（アドケムコ株式会社製MP-M-BL）10gを石英ポートに乗せ、直径4cmの管状反応炉に導入し、500mL／分の窒素気流下、800°Cまで4時間かけて昇温し2時間保持した。その後、

冷却することによって、熱処理したメソフェーズピッチを得た。(收率:72%)。賦活は実施例1と同様に行

い、活性炭を製造した。結果を表1に示す。この結果から、実施例1~19の活性炭の電極膨張率は、比較例2

のメソフェーズピッチ系活性炭よりも低いことが明らかである。

【0064】

【表1】

	原料	賦活剤	賦活量 (重量比)	賦活前の熱処理条件	平均粒径 (μm)	賦活条件	比表面積 (m²/g)	官能基量 (meq/g)	D比	電極密度 (g/ml)	静電容量 (F/cc)	収率 (%)
実施例1	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	20	700°C×1hr	2080	1.9	2.6	0.52	20.2	-5
実施例2	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	20	800°C×2hr	2710	1.3	2.5	0.48	18.5	-4
実施例3	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	12	700°C×1hr	1830	1.8	2.4	0.60	21.9	-2
実施例4	勃肥ピッチ	KOH	2.0	700°C×2hr	6	700°C×1hr	1310	1.4	2.6	0.65	25.5	-1
実施例5	勃肥ピッチ	KOH	2.0	700°C×2hr	6	650°C×2hr	1730	2.0	2.6	0.82	22.5	-1
実施例6	勃肥ピッチ	KOH	2.0	600°C×2hr	20	700°C×1hr	2000	1.7	2.4	0.60	22.5	3
実施例7	勃肥ピッチ	KOH	2.0	800°C×2hr	20	700°C×1hr	620	1.1	2.7	0.95	23.1	15
実施例8	勃肥ピッチ	KOH	2.0	950°C×2hr	20	700°C×1hr	160	0.3	2.9	1.07	21.8	17
実施例9	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	20	700°C×1hr	2440	1.7	2.4	0.57	17.3	-2
実施例10	勃肥ピッチ	KOH	2.0	700°C×2hr	20	700°C×1hr	720	1.3	2.4	0.91	20.1	5
実施例11	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	6	700°C×1hr	1660	0.7	2.8	0.64	24.2	-5
実施例12	勃肥ピッチ	KOH	2.0	700°C×2hr	6	600°C×5hr	1660	2.0	2.5	0.72	22.1	1
実施例13	勃肥ピッチ	NaOH	2.0	700°C×2hr	6	600°C×2hr	1080	1.5	2.8	0.85	20.0	0
実施例14	勃肥ピッチ	KOH	2.0	—	1×10^4	700°C×1hr	1280	1.1	2.9	1.13	10.1	-5
実施例15	勃肥ピッチ	KOH	1.0	700°C×2hr	6	700°C×1hr	1480	1.3	2.4	0.87	13.0	-7
実施例16	勃肥ピッチ	KOH	1.5	700°C×2hr	6	700°C×1hr	1530	1.3	2.5	0.75	21.5	2
実施例17	勃肥ピッチ	KOH	4.0	—	20	700°C×1hr	3570	2.6	2.3	0.36	14.9	-8
実施例18	勃肥ピッチ	KOH	2.0	700°C×2hr	6	500°C×0hr	190	1.1	3.6	1.12	3.3	-4
実施例19	勃肥ピッチ	水蒸気	—	700°C×2hr	6	850°C×4hr	960	0.2	3.7	0.81	13.5	-3
比較例1	ヤシ殻	水蒸気	—	—	80	700°C×1hr	560	0.1	3.7	0.94	0.6	0
比較例2	タコスゼン	KOH	—	800°C×2hr	15	700°C×1hr	120	0.7	3.1	1.11	21.1	44

【0065】

【表2】

	Ni(ppm)	Fe(ppm)	Cu含有量(ppm)	総重金属量(ppm)
実施例1	12	7	2	25
実施例11	0.2	4	0.01	6

【0066】
【発明の効果】本発明により、粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭及びその製造方法を提供することができる。本発明による活性炭を分極性電極に作製し、集電部材及び電解液と組み合わせることにより、大きな静電容量を示し、充電時の電極の低膨張性にも優れたキャパシタを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の活性炭をキャパシタの電極に適用した一例を示す概略図である。

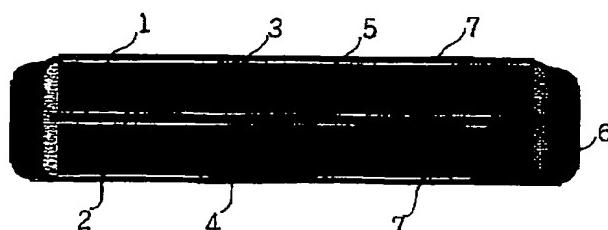
【図2】本発明の活性炭をキャパシタの電極に適用した

別の例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 集電部材
- 2 集電部材
- 3 分極性電極
- 4 分極性電極
- 5 セパレーター
- 6 ガスケット
- 7 ケース
- 8 圧力調整バネ
- 9 押え板

【図1】



【図2】

